

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



INTERNATIONAL BUREAU OF PATENT COOPERATION  
BUREAU INTERNATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(43) Date de la publication internationale  
22 mai 2003 (22.05.2003)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/043117 A2**

PCT

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 8/24

(72) Inventeurs; et

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/03924

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARROYO, Jean [FR/FR]; 4, rue Champ Rochas, F-38240 Meylan (FR). BLOCH, Didier [FR/FR]; 288, chemin des Viers, F-38330 Biviers (FR). LAURENT, Jean-Yves [FR/FR]; 3, allée du Parc, F-38640 Cluix (FR). MARSACQ, Didier [FR/FR]; 12, rue Jean Prévost, F-38000 Grenoble (FR).

(22) Date de dépôt international :

15 novembre 2002 (15.11.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/14841 16 novembre 2001 (16.11.2001) FR

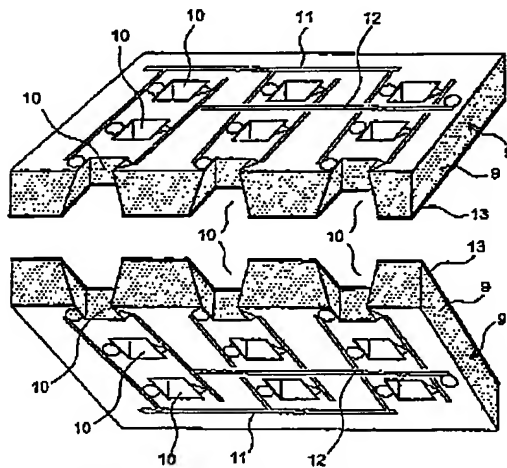
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A FUEL CELL WITH LARGE ACTIVE SURFACE AND REDUCED VOLUME

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A SURFACE ACTIVE IMPORTANTE ET A VOLUME REDUIT



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a fuel cell comprising a step which consists in producing a plurality of holes (10) in at least two supports (9), each hole is in the seat of an elementary battery cell, said holes having a particular geometry, such as a truncated shape or a truncated pyramidal shape. The various elementary cells are then electrically connected through electrical connection networks (11, 12) and supplied by a network of reagents, the assembly consisting of a support (9), cells and networks constituting the base module (9'). Finally, it consists in assembling at least two base modules (9'), the elementary cells of each base module being arranged opposite the elementary cells of the adjacent base module(s).

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY

## WO 03/043117 A2

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637 2638 2639 2640 2641 2642 2643 2644 2645 2646 2647 2648 2649 2650 2651 2652 2653 2654 2655 2656 2657 2658 2659 2660 2661 2662 2663 2664 2665 2

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

1

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À  
SURFACE ACTIVE IMPORTANTE ET À VOLUME RÉDUIT  
DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'une pile à combustible à surface active importante et volume réduit.

L'invention concerne donc le domaine des piles à combustible, et plus particulièrement des piles à combustible ayant une membrane solide en polymère comme électrolyte, tels que les piles PEMFC (« Protons Exchange Membrane Fuel Cell ») et DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell »).

15 Les piles à combustible du type à électrolyte polymère solide trouvent leurs applications, notamment, dans les transports terrestres, spatiaux, maritimes, et plus particulièrement dans les véhicules terrestres, qui font, à l'heure actuelle l'objet de nombreux programmes de développement, afin de trouver des alternatives à l'utilisation de batteries dans les véhicules électriques.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Généralement, les piles à combustible sont constituées d'un empilement de cellules élémentaires. Chacune de ces cellules comprend une anode et une cathode placées de part et d'autre d'un électrolyte. Au niveau de l'anode se produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène  $H_2$ , pour les piles à hydrogène, produisant ainsi des protons et des

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

2

électrons. Les électrons rejoignent le circuit électrique extérieur, tandis que les protons se dirigent vers la cathode, au travers de l'électrolyte, qui se présente, généralement sous la forme d'une  
5 membrane conductrice ionique. Au niveau de la cathode se produit l'oxydation du comburant, tel que l'oxygène de l'air, s'accompagnant, dans le cas des piles à hydrogène, de production d'eau résultant de la recombinaison des ions produits par la réduction et des  
10 protons.

Les densités de puissance obtenues au niveau d'une cellule élémentaire sont très faibles et largement insuffisantes pour permettre le fonctionnement d'équipements électriques. Il est donc  
15 indispensable d'assembler un nombre important de ces cellules élémentaires, afin d'accéder à une puissance significative. L'assemblage s'effectue, généralement par un empilement de cellules élémentaires, la séparation entre les cellules étant réalisée au moyen  
20 de plaques étanches, dites plaques bipolaires.

Dans le domaine des piles à combustible, de nombreuses configurations ont déjà été proposées dans l'art antérieur.

Ainsi, les piles à combustible de moyenne  
25 puissance, soit 10 à 50 kW par cellule, sont généralement élaborées par l'association « filtre-  
presse » de plaques bipolaires en graphite ou en acier inoxydable et d'assemblages électrode-membrane-  
électrode obtenus par pressage de deux électrodes en  
30 tissu et d'une membrane conductrice protonique en NAFION®.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

3

Les piles à combustible de faible puissance, soit 0.5 à 50 W par cellule, dites micro-piles à combustible, nécessitent, pour leur élaboration le développement d'architectures et de procédés, souvent dérivés des technologies de la microélectronique. La difficulté réside dans l'assemblage de la micro-électrode avec le film mince de matériau conducteur protonique. De plus, la micro-électrode doit présenter une conductivité électronique élevée, une forte perméabilité au gaz notamment à l'hydrogène, dans le cas d'une architecture PEMFC, pour les piles à hydrogène/air, une forte perméabilité au gaz et au méthanol dans les cas d'une architecture DMFC pour les piles à méthanol/air, une aptitude à être mise sous forme d'une couche mince sur une faible surface, une bonne résistance thermomécanique. La micro-électrode doit également posséder une surface adaptée au dépôt d'un catalyseur sous forme dispersée.

Dans la littérature, on distingue des architectures à base de silicium poreux sur lequel sont déposés successivement un catalyseur puis une membrane Nafion® pour former l'assemblage électrode-membrane. Toutefois, les performances d'un tel dispositif sont limitées par la mauvaise cohésion des différentes couches, créant ainsi une forte résistance d'interface, et par une très faible dispersion du catalyseur, ce dernier étant faiblement divisé, afin d'obtenir un dépôt fortement conducteur électronique.

Différents laboratoires ont développé des technologies sur silicium non poreux. Une équipe du Lawrence Livermore National Laboratory a élaboré ainsi

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

4

une cellule de micro-pile à combustible en déposant, tout d'abord, une couche mince métallique de nickel faisant office de collecteur électronique sur un substrat silicium. Le catalyseur puis le conducteur protonique sont ensuite déposés sur le nickel. Le nickel est ensuite perforé par gravure chimique pour mettre en contact le catalyseur et le réducteur, à savoir l'hydrogène ou le méthanol suivant le système de pile à combustible envisagé. Cette technique présente un certain nombre d'inconvénients, liés en particulier aux propriétés du nickel. En effet, le nickel présente une sensibilité aux phénomènes de corrosion engendrés par le caractère fortement acide du conducteur protonique. Le catalyseur se disperse, de plus, faiblement au niveau de la couche de nickel perforé, qui présente une faible capacité à entraîner une dispersion homogène de l'agent réducteur sur le catalyseur. Enfin, cette technologie engendre une faible probabilité de présence de points triples.

20

Le demande de brevet WO 97/11503 [1] et le brevet américain US 5,759,712 [2] décrivent une architecture de pile à combustible basée sur l'emploi d'un micro-poreux imprégné d'un matériau conducteur protonique comme élément central d'un système de micro-pile à combustible. Les différents matériaux nécessaires à la formation d'une pile à combustible sont alors déposés de part et d'autre de ce substrat par des techniques classiques de dépôt sous vide. Cette invention a deux inconvénients principaux qui sont d'une part, la fragilité du substrat polymère surtout

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

5

lorsque celui-ci est traité par des techniques de dépôt sous vide agressives et d'autre part, les mauvaises performances électrochimiques liées notamment au manque de surface active et également, à la fragilité du dépôt de catalyseur déposé directement sur les membranes échangeuses de protons.

L'ensemble de ces architectures exposées présente la particularité d'être toutes planaires et ne permet pas, de ce fait, d'obtenir une surface d'électrode suffisamment élevée pour alimenter en énergie des dispositifs électroniques portables.

Dans cet objectif, plusieurs géométries non planaires sont proposées dans l'art antérieur.

Les brevets américains 6,080,501 [3], 6,007,932 [4] et 6,001,500 [5] décrivent une architecture cylindrique de pile à combustible miniature. Cette architecture est basée sur l'enroulement d'un assemblage électrode-membrane-électrode employé classiquement en géométrie planaire autour d'un mandrin en mousse métallique. Toutefois, les performances d'un tel assemblage sont limitées principalement pour deux raisons :

- l'assemblage électrode-membrane-électrode, initialement planaire, n'est pas adapté à une géométrie cylindrique, ce qui occasionne une quasi impossibilité à rétablir les contacts anode-anode, cathode-cathode et membrane-membrane après enroulement de l'assemblage électrode-membrane-électrode planaire ;

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

6

- les collecteurs de courant ne sont pas intimement en contact avec l'anode et la cathode, générant ainsi des résistances d'interface trop élevées.

Une autre équipe américaine a développé un concept de pile à combustible miniature tubulaire similaire. Un assemblage électrode-membrane-électrode est enroulé pour former un cylindre. Celui-ci est ensuite intégré dans un dispositif métallique de « porte-cylindres » permettant d'assurer la collection du courant électrique. Toutefois, ce type d'architecture n'est pas adapté aux appareils électroniques portables principalement à cause de l'encombrement généré, par l'utilisation du système de « porte-cylindres ».

15

Le brevet JP 63 138667 [6] présente un procédé de réalisation d'une structure non planaire de pile, ledit procédé consistant à déposer un film de pile sur la surface interne d'une partie des trous d'un support grillagé. Il est décrit également la possibilité d'assembler plusieurs de ces supports.

20

Toutefois, ce dispositif, obtenu par le procédé décrit, présente les inconvénients suivants :

- du fait de la configuration des trous, plus précisément du fait que les trous présentent une forme parallélépipédique de très faible hauteur, il est difficile de réaliser un dépôt de film de pile régulier sur la surface interne desdits trous ;

25

- en raison de la géométrie et de la disposition des trous dans ce document, il est nécessaire de dédier une partie des trous du support

30



WO 03/043117

PCT/TR02/03924

7

grillagé au transport des réactifs d'alimentation de la pile, ce qui engendre une perte de surface pour déposer les films de pile et par conséquent une perte puissance de ladite pile occasionnée par cette configuration.

5

Il existe donc un véritable besoin pour un procédé de fabrication de piles à combustible, qui permette d'obtenir des piles ayant un volume total le plus faible possible tout en conservant une surface active d'électrode élevée, et tout en permettant la réalisation d'un réseau de connexions électriques et de distribution des réactifs.

Il existe, en outre, un besoin, pour ce type de piles, pouvant développer des puissances électriques compatibles avec une utilisation desdites piles dans le domaine, notamment, des transports terrestres.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de fabrication d'une pile à combustible, adaptée aux équipements quotidiens, qui réponde, entre autres, au besoin mentionné ci-dessus, et qui ne présente pas les inconvénients, les désavantages, défauts et limitations de l'art antérieur, et qui permette notamment de réaliser une pile ayant une surface active beaucoup plus élevée que sa surface d'occupation au sol. De plus, le but de la présente invention est de proposer un procédé de réalisation d'une pile à combustible, qui permette l'obtention d'une pile à puissance élevée tout en ménageant un espace important pour la réalisation d'un

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

8

réseau de connexion électrique et de connexion des réactifs de ladite pile.

Le but de la présente invention est enfin de fournir une pile à combustible présentant un volume  
5 réduit, tout en présentant une surface active importante.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de  
10 fabrication d'une pile à combustible, ladite pile comportant un ensemble de cellules élémentaires connectées électriquement entre elles, chaque cellule élémentaire comprenant au moins trois couches, c'est-à-dire une couche de membrane placée entre une première  
15 couche d'électrode et une seconde couche d'électrode, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de réalisation d'une pluralité de trous sur au moins deux supports, chaque trou débouchant,  
20 de part et d'autre de deux faces opposées de chaque support, par une première section d'orifice et une seconde section d'orifice et chaque trou présentant une surface latérale;
- une étape de réalisation de cellules élémentaires  
25 sur la surface latérale de chacun desdits trous;
- une étape de réalisation, sur l'une au moins desdites faces opposées de chaque support, d'un réseau de connexions électriques et d'un réseau de distribution de réactifs, lesdits réseaux reliant  
30 les cellules élémentaires entre elles, l'ensemble

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

9

formé d'un support, des cellules élémentaires et desdits réseaux constituant un module de base;

- une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base, de sorte que les cellules élémentaires de chaque module de base soient placées en regard des cellules élémentaires du (des) module(s) de base adjacent(s),

ledit procédé étant caractérisé en ce que, lors de l'étape de réalisation de la pluralité de trous, chaque trou est réalisé de telle sorte qu'au moins l'une desdites première et/ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface d'au moins une section dudit trou prise dans un plan parallèle auxdites faces opposées et en ce que, pour chaque trou, la première ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface de l'autre section d'orifice.

On précise que, selon l'invention, la terminologie « module de base » se réfère à l'ensemble constitué d'un support, au sein duquel sont réalisées des cellules élémentaires de pile, lesdites cellules étant connectées électriquement entre elles par l'intermédiaire de réseaux de connexions électriques et alimentées par des réseaux de distribution de réactifs, lesdits réseaux étant réalisées au niveau d'au moins une des faces du support, sur lesquelles sont pratiquées les trous.

On précise que, selon l'invention, la surface latérale désigne la surface des parois délimitant le trou.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

10

On précise que, selon l'invention, le réseau de distribution des réactifs désigne le réseau, qui va permettre l'alimentation des électrodes en oxydant ou réducteur.

5 On précise que, lorsqu'on se réfère à une section du trou prise dans un plan parallèle aux faces opposées du support, l'on se réfère à toutes sections hormis les sections d'orifice susmentionnées.

10 On précise que, par support, on entend, de préférence, un support de forme sensiblement parallélépipédique.

On précise que par surface active, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, la surface occupée par les électrodes, qui sont le siège des  
15 réactions électrochimiques de la pile.

Avantageusement, des trous conformes à la présente invention, peuvent être des trous de forme sensiblement tronconique, ou sensiblement en forme de pyramide tronquée.

20

Le fait de réaliser des trous présentant une telle géométrie a pour effet de présenter les avantages suivants :

- par rapport à des trous présentant des  
25 parois perpendiculaires au support comme cela est le cas dans la réalisation du document japonais susmentionné, le fait de faire des trous présentant un profil de trous à parois sensiblement inclinées par rapport à la verticale, contribue à faciliter le dépôt  
30 des couches nécessaires à la constitution des cellules élémentaires ;

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

11

- par rapport à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, le fait de réaliser des trous ayant une surface de section d'orifice inférieure par rapport à la surface de l'autre section d'orifice permet d'obtenir un gain de place au niveau des faces où sont pratiqués lesdits trous, notamment au niveau de la face présentant les sections d'orifice de surfaces les plus faibles ; ce gain de place peut être dédié à la réalisation du réseau de connexion électrique et du réseau de distribution des réactifs, voire à la réalisation de trous supplémentaires, pour augmenter ainsi la surface active de la pile ;

- par rapport à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, la surface latérale (ou surface interne du trou) peut être plus importante, entraînant ainsi une augmentation de la surface active, dans la mesure où la surface latérale sert de base à la réalisation des cellules élémentaires.

On précise, que lorsque l'on se réfère ci-dessus, à titre comparatif, à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, ces trous à parois perpendiculaires présentent une section identique à la première section d'orifice ou seconde section d'orifice mentionnée ci-dessus.

De plus, le caractère avantageux de cette invention réside dans le fait d'assembler deux ou plusieurs modules de base afin d'augmenter encore davantage la surface active de la pile résultante.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

12

Ainsi, l'intérêt de la présente invention est de pouvoir, de cette manière, démultiplier la surface latérale des trous, en les disposant en vis-à-vis, par assemblage d'au moins deux modules de base.

5 Ainsi, grâce à ce procédé selon l'invention, l'on peut accéder à des piles à combustible à surface d'occupation au sol réduite, tout en présentant une surface active élevée, dans la mesure où les surfaces actives de la pile se trouvent au cœur  
10 du matériau constitutif du support.

De plus, le fait de réaliser, selon l'invention, des systèmes issus de l'assemblage de plusieurs modules, en plus de la géométrie particulière de certains trous, présente l'avantage majeur de  
15 faciliter l'élaboration des couches actives sur les parois desdits trous.

En effet, si l'on considère une architecture de pile avec un seul module, la pente des parois, par exemple, pour des trous à volume conique,  
20 serait figée par la géométrie, notamment l'épaisseur de support, les surfaces de section d'orifice des trous. Dans un tel système, il faudrait développer des parois en forte pente pour gagner en surface active. En revanche, le système issu de l'assemblage de plusieurs  
25 modules, tel qu'envisagé par le procédé selon l'invention, peut être constitué de modules dont la hauteur est plus faible (que si l'on utilise qu'un seul module) et par conséquent, les parois internes des trous peuvent avoir un profil moins raide. De ce fait,  
30 il est plus aisé, à partir de ce système, de réaliser

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

13

le dépôt de couches, afin de constituer les cellules élémentaires.

Selon l'invention, les trous, réalisés dans chaque support, peuvent être réalisés par gravure, ou  
5 encore par ablation laser.

Le support peut être constitué, selon l'invention, d'un matériau choisi dans un groupe constitué par le silicium, tel que le silicium poreux, le graphite, les céramiques, les polymères.

10 Par exemple, les céramiques peuvent être de l'oxyde de titane ou de l'alumine et les polymères du Téflon®, du Peek® ou des polysulfones.

De préférence, chaque trou pratiqué dans chaque support présente une première section d'orifice  
15 et une seconde section d'orifice de surfaces inférieures à la surface latérale dudit trou, ce qui présente l'avantage de dédier une large surface des faces du support à la réalisation des réseaux de connexions électriques et des réseaux de distribution  
20 des réactifs.

La réalisation de cellules élémentaires, au niveau des trous pratiqués dans chaque support, selon l'invention s'effectue par dépôt successif sur la  
25 surface latérale de chacun desdits trous d'au moins trois couches, pour constituer la première couche d'électrode, la couche de membrane et la seconde couche d'électrode.

Cette phase de réalisation peut comprendre,  
30 en outre, le dépôt de collecteurs de courant au niveau de chaque couche d'électrode

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

14

Selon l'invention, l'assemblage de deux modules de base, lorsque cet assemblage met en regard deux faces dénuées de réseaux (à savoir réseau de connexion électrique et réseau de distribution des réactifs, peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- une étape de mise en place, sur au moins l'une desdites faces dénuées du ou desdits réseau(x), d'une couche de liaison; et
- une étape de solidarisation des modules de base, au niveau desdites faces.

Selon l'invention, l'assemblage d'au moins deux modules de bases, mettant en regard des faces, dont au moins l'une est pourvue d'un réseau de connexions électriques et/ou d'un réseau de distribution des réactifs peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- une étape de masquage de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux par une couche étanche et isolante;
- une étape de planarisation de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux;
- une étape de mise en place d'une couche de liaison sur l'une au moins des faces à assembler;
- une étape de solidarisation desdites faces à assembler desdits modules de base.

De préférence, la couche de liaison est de constitution identique à la couche de membrane.

Ceci présente notamment l'avantage de pouvoir mettre en place, en une seule étape, les



WO 03/043117

PCT/FR02/03924

15

membranes sur les parois des trous et la couche de liaison en surface.

Selon une variante de réalisation de l'invention, la couche de liaison peut être également  
3 un adhésif autre que la couche de membrane choisi dans un groupe constitué par les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques.

Selon une autre variante de l'invention, la couche de liaison est en un matériau choisi parmi  
10 l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.

Une fois la couche de liaison mise en place, la solidarisation de deux modules de base peut se faire, selon l'invention, par serrage.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la solidarisation de deux modules de base peut se faire par collage.

Enfin, la solidarisation peut se faire par adhésion moléculaire.

20

De préférence, l'étape de masquage, de planarisation, de collage et de mise en place de la couche de liaison sont effectuées de manière simultanée par mise en place d'une couche unique.

25 Selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, la couche unique est une couche de constitution identique à la couche de membrane.

Selon une variante, la couche unique est  
30 une couche de liaison en un matériau choisi parmi l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

16

Un autre but de la présente invention est de proposer une pile à combustible susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

**BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

5 L'invention va maintenant être décrite plus en détail en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 représente une vue en coupe  
10 d'un trou de géométrie conforme à la présente invention, sur la surface latérale duquel a été réalisé par le procédé de l'invention, une cellule élémentaire de pile.

- La figure 2 représente une vue en  
15 perspective cavalière, mettant en évidence un assemblage de deux modules de base (ledit assemblage de deux modules de base étant appelé selon la terminologie de l'invention 'niveau de cavités').

- La figure 3 représente une vue en coupe  
20 représentant un assemblage résultant de l'accrolement de deux niveaux de cavités, ledit assemblage étant obtenu par un procédé selon l'invention.

- La figure 4 représente différents modes  
d'assemblage de 4 modules de base.

**25 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE L'INVENTION.**

Le procédé de fabrication d'une pile à  
combustible, conformément à l'invention, comporte,  
successivement, une étape de réalisation d'une  
pluralité de trous au dans au moins deux supports,  
30 suivi d'une étape de réalisation de cellules

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

17

élémentaires au niveau de chacun des trous, une étape de réalisation, sur au moins l'une des faces de chaque support, d'un réseau de connexions cathodiques, d'un réseau de connexions anodiques et d'un réseau de distribution des réactifs, à l'issue de laquelle l'ensemble obtenu est un module de base, une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base, lesdits trous étant réalisés de telle sorte qu'au moins l'une desdites première et/ou seconde section d'orifice de chaque trou présente une surface inférieure à la surface d'au moins une section dudit trou prise dans une plan parallèle auxdites faces opposées et en ce que, pour chaque trou, la première ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface de l'autre section d'orifice.

L'étape de réalisation de la pluralité de trous, au niveau de chaque support, peut s'effectuer selon tout procédé connu, par exemple, au moyen d'une gravure telle que la gravure à plasma ou la gravure humide. Une fois les trous réalisés, on met en place, sur la surface latérale de chacun de ces trous, des cellules élémentaires de pile, par exemple, par dépôt successif sur la surface latérale de chacun desdits trous d'une première couche d'électrode, d'une couche de membrane et d'une seconde couche d'électrode, et éventuellement de collecteurs de courant au niveau de chacune des couches d'électrode. Selon l'invention, le dépôt des couches d'électrode peut être effectué par tout procédé connu permettant d'accéder à des dépôts sous forme de couches minces. Ce dépôt peut

WO 03/043117

PCT/TR02/03924

18

s'effectuer, par exemple, par dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition), dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition), enduction centrifuge (« spin-coating ») ou  
5 encore par trempage d'une couche à base, par exemple, de carbone platiné.

Selon l'invention, le dépôt de la couche de membrane peut s'effectuer, par exemple, par voie liquide. Le matériau constitutif de la membrane peut  
10 être choisi, par exemple, dans un groupe constitué par les polyimides, les polyéthersulfones, les polystyrènes et leurs dérivés, les polyéthercétones et leurs dérivés, les polybenzoaxoles, les polybenzimidazoles et leurs dérivés, les polyarylènes tels que les  
15 paraphénylènes et polyparaxylylènes.

Les cellules élémentaires ainsi constituées, sont destinées à être connectées électriquement, afin d'additionner les puissances électriques individuelles de chacune d'elles. De plus,  
20 ces cellules doivent être alimentées par des réactifs. Pour ce faire, le procédé comporte une étape de réalisation d'un réseau de connexions électriques et d'un réseau de distribution des réactifs sur au moins l'une des faces du support.

Pour réaliser ces étapes de connexions électriques, les techniques de photo-lithographie, au moyen de résine photosensible ou de film sec photosensible peuvent être utilisées. Des techniques de gravure peuvent également être envisagées, notamment la  
30 gravure par bombardement d'ions lourds.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

19

La réalisation du réseau de distribution des réactifs, peut s'effectuer par gravure de canaux sur l'une au moins des faces du support, lesdits canaux assurant l'acheminement des réactifs et ledit  
5 acheminement pouvant être optimisé par la mise en place d'une couche de diffusion.

La figure 1 représente un trou 1 à géométrie conforme à la présente invention, trou sur les parois duquel sont disposées des couches  
10 constitutives d'une cellule élémentaire, lors d'une étape du procédé de l'invention.

Selon ce mode particulier, le trou 1 présente une forme pyramidale tronquée, plus précisément à base carrée et débouche de part et  
15 d'autre des faces opposées 9a, 9b d'un support 9 par une première section d'orifice référencée 1a et une seconde section d'orifice 1b, la surface de la première section d'orifice étant, dans ce cas particulier, inférieure à toutes sections quelconques du trou prises  
20 dans un plan parallèle aux faces opposées susmentionnées et ledit trou présentant une surface latérale 1c. Ce trou présente un profil intérieur en pente, ce qui contribue à faciliter l'étape de réalisation des cellules élémentaires, par rapport à un  
25 trou dont les parois seraient perpendiculaires aux faces opposées dudit support.

Sur la surface latérale 1c de ce trou est disposée successivement :

- un collecteur de courant anodique 2, ledit  
30 collecteur de courant étant relié en surface à un

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

20

réseau de connexions anodiques se présentant sous forme de pistes 3 ;

- une première couche d'électrode 4, remplissant, selon ce mode de réalisation, la fonction d'anode ;
- 5 - une couche de membrane 5 ;
- une seconde couche d'électrode 6, remplissant le rôle de cathode ;
- un collecteur de courant cathodique 7, relié en surface à un réseau de connexions cathodiques, se
- 10 présentant sous forme de pistes 8.

Selon la terminologie de l'invention, le support, muni de trous, au sein desquels sont réalisées des cellules élémentaires constitue un module de base, ledit module étant destiné à être assemblé à au moins

15 un autre module, de façon à former au moins un niveau de cavité.

On note que, la terminologie « niveau de cavités », utilisée dans la description de l'invention, se réfère à l'ensemble résultant de l'assemblage de

20 deux modules de base définis précédemment.

La figure 2 permet de comprendre, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la manière, dont sont assemblés deux modules de base, référencés 9'. Ainsi, cette figure représente deux

25 supports 9 sensiblement identiques et de forme parallélépipédique, munis de trois rangées de trous 10, de forme pyramidale tronquée à base carrée. Chaque trou 10 constitue une cellule élémentaire tel que décrite

30 précédemment dans la figure 1, les différentes cellules étant connectées électriquement en série par un réseau

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

21

de connexions électriques 11,12 (respectivement anodiques et cathodiques) se présentant sous la forme de pistes, de manière à additionner les surfaces actives de chaque cellule élémentaire. Il est bien  
5 entendu, que, selon une variante de l'invention, la connexion électrique entre les différentes cellules peut se faire en parallèle. Pour des raisons de commodité de représentation, le réseau de distribution des réactifs n'est pas représenté sur cette figure.

10 Préalablement à l'assemblage, selon ce mode particulier de réalisation de l'invention, les faces dénuées de réseaux de connexions électriques et de distribution des réactifs, de deux modules de base sont recouvertes d'une couche de liaison 13 imperméable aux  
15 réactifs. Cette couche de liaison peut être, par exemple, la couche de membrane, utilisée notamment pour ses propriétés d'étanchéité aux réactifs mais également une couche présentant des propriétés adhésives, ladite couche étant constituée, par exemple, d'un matériau  
20 choisi dans un groupe constitué par les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques. Notons que l'assemblage de deux modules de base doit s'effectuer de telle manière à ce que les trous d'un module de base soient ajustés en regard des trous du ou  
25 des modules de base adjacents, de façon à additionner la surface active d'un trou d'un module avec la surface active du trou du ou des modules adjacents. Pour accéder à ce résultat, les modules de base destinés à être assemblés, sont, par exemple, positionnés à l'aide  
30 d'une machine de positionnement double face avec, au

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

22

niveau de chaque module, un système de croix de positionnement.

Une fois le positionnement effectué, l'assemblage est finalisé par une étape de  
5 solidarisation des deux modules de base, ladite étape pouvant s'effectuer selon différentes techniques.

Ainsi, on peut envisager la solidarisation par serrage, notamment lorsque la couche de liaison mise en place sur au moins l'une des faces dénuées de  
10 réseaux du module ne présentent pas de propriétés adhésives suffisantes pour assurer la cohésion des deux modules de base.

La solidarisation peut s'effectuer également par collage. Parmi les techniques de collage  
15 envisageables, on peut citer le collage par adhésion moléculaire, le collage par apport d'un adhésif ou par soudure de matériaux polymères de même nature après traitement aux environs de la température de transition vitreuse. Par exemple, lorsque la couche de liaison est  
20 de constitution identique à la couche de membrane, ladite membrane étant en matériau polymère, la solidarisation peut être obtenue par traitement thermique de la couche à une température supérieure ou égale à la température de transition vitreuse du  
25 polymère.

L'ensemble, résultant de cette étape de solidarisation de deux modules de base, constitue, selon la terminologie de l'invention, un niveau de  
30 cavités.



WO 03/043117

PCT/FR02/03924

23

Afin d'obtenir des piles présentant un rapport entre surface active et surface d'occupation au sol de ladite pile encore plus important, on peut envisager, selon l'invention, d'assembler plus de deux modules de base, par exemple, par assemblage d'au moins  
5 deux niveaux de cavité ou d'au moins un niveau de cavité avec au moins un module de base.

Pour ce faire, un tel assemblage comporte avantageusement, le cas échéant, une étape de masquage  
10 des réseaux de connexions électriques et de distribution de réactifs des faces, destinées à être accolées, par une couche étanche et isolante, une étape de planarisation de la ou les faces pourvues desdits réseaux suivie d'une étape de mise en place d'une  
15 couche de liaison sur l'une au moins des faces, destinées à être accolées et enfin d'une étape de solidarisation des faces en question.

Ces mêmes étapes sont applicables, lorsqu'il s'agit d'assembler deux modules de base dont  
20 l'une au moins des faces à accoler est pourvue d'un réseau de connexions anodiques et/ou cathodiques et/ou de distribution des réactifs.

L'étape de masquage consiste, comme son nom l'indique, à masquer les réseaux de connexions  
25 électriques et les réseaux de distribution des réactifs, afin d'éviter les problèmes de courts-circuits lors de l'accolement des deux faces et les problèmes de fuite de réactifs.

Cette étape est, par exemple, assurée par  
30 la mise en place d'une couche étanche et isolante.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

24

L'étape de planarisation consiste à rendre planes les surfaces des faces pourvues de réseaux destinées à l'accolement, par exemple par mise en place d'une couche planarisante ou par un procédé mécanique tel que le polissage. Cette étape de planarisation est  
5 nécessaire, pour éviter tout problème de discontinuité de surfaces lors de l'assemblage des modules.

Un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention consiste à réaliser l'étape  
10 de masquage, de planarisation et de mise en place d'une couche de liaison par mise en place d'une seule couche, qui est, par exemple, soit une couche de constitution identique à la membrane, constituée par exemple par du Nafion®, soit une couche en matériau inorganique tel  
15 qu'un matériau choisi parmi l'oxyde de silicium, le nitrure de silicium ou encore une multicouche constituée de ces différents matériaux.

La figure 3 illustre une vue en coupe d'une  
20 pile résultant de l'accolement de deux niveaux de cavités, obtenu selon un mode particulier de réalisation de l'invention.

Les trous 14 pratiqués au niveau de ces différents modules de base sont de forme tronconique, ce qui correspond à une géométrie de trous conforme à  
25 la présente invention.

On distingue, sur la surface latérale 14a de chaque trou 14 la superposition de couches, à savoir une première couche d'électrode 15, une couche de  
30 membrane 16 et une seconde couche d'électrode 17.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

25

Une couche 18, correspondant à une couche de liaison étanche, assure l'étanchéité entre deux modules de base 19 adjacents, constituant, ainsi, par leur assemblage un niveau de cavités 20. Dans cette configuration, obtenue selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la couche 18 est de constitution identique à la couche de membrane 16. On note, que selon ce mode particulier de réalisation, l'assemblage de deux modules de base 19, pour accéder à un niveau de cavités 20, consiste à assembler deux faces dénudées de réseaux.

Une couche unique 21, assurant à la fois l'adhérence, l'étanchéité, l'isolation et la planarisation assurent l'assemblage entre deux niveaux de cavités 20. Selon cette configuration, obtenue selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la couche unique 21 est de constitution identique à la couche de membrane 16.

Les cellules des deux niveaux de cavités sont reliées électriquement entre elles par l'intermédiaire de réseaux de connexions électriques 22, 23 en série.

L'assemblage de deux modules de base, pour former un niveau de cavités, ainsi que de deux niveaux de cavités peut s'envisager de différentes façons.

Ainsi, les figures 4A, 4B et 4C illustrent différentes vues en coupe de différents modes d'assemblage de 4 modules de base. Selon ces modes de réalisation particuliers, chacun des modules de base

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

26

comprend une pluralité de trous, lesdits trous présentant une forme tronconique.

Selon la figure 4A, chacun des deux niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules de base 24 notamment par mise en regard des trous 26 par leurs bases 27 (représentées en trait plein sur la figure) lesdits niveaux étant ensuite assemblés par mise en regard des cavités ainsi constituées par leurs sommets 28 (représentés en trait plein sur la figure).

Selon la figure 4B, chacun des niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules 24 notamment par mise en regard des trous 26 par leurs sommets 28, lesdits niveaux étant ensuite assemblés notamment par mise en regard des cavités ainsi constituées par leurs bases 27.

Enfin, selon la figure 4C, chacun des niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules de base 24 par mise en regard des trous 26 base 27 contre sommet 28 lesdits niveaux étant ensuite assemblés par mise en regard des cavités ainsi formées base 27 contre sommet 28. Ces différentes variantes d'assemblage contribuent à créer des cavités complexes, siège de cellules élémentaires constitutives de la pile à combustible, de surface interne importante par rapport à la surface des sections d'orifice des cavités résultantes. Ainsi, l'on obtient une surface active élevée par rapport à la surface apparente de l'ensemble ainsi formé.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

27

L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant illustratif et non limitatif.

5 Exemple

L'objectif est de développer une surface active de  $350 \text{ cm}^2$  pour une surface apparente de  $25 \text{ cm}^2$  et une énergie de 10 Wh.

10 Pour ce faire, le support est une plaque de silicium monocristallin d'épaisseur 400 micromètres, de surface apparente  $25 \text{ cm}^2$ , sur laquelle est gravé un réseau de trous. Les trous sont réalisés par gravure plasma et présentent une section carrée de 100  
15 micromètres de côté, une surface d'ouverture de 56 %, la surface d'ouverture correspondant au rapport entre la surface creuse et la surface totale et un facteur de réduction de 80 % entre la surface d'entrée et de sortie des trous. De ce fait, la surface développée est  
20 7 fois plus grande que la surface apparente. Sont déposés sur les flancs des trous successivement les couches minces nécessaires à la réalisation d'une pile à combustible, à savoir :

- 25 - une anode comportant, dans le cadre de cet exemple, un collecteur de courant et une couche de catalyseur déposée par pulvérisation d'une encre active ;
- une fine membrane d'électrolyte, sous forme d'une  
30 couche mince de NAFION®, déposée par trempage ;

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

28

- une couche de catalyseur déposée sur la membrane pour activer la réaction au niveau de la cathode, suivie d'un dépôt métallique, destiné à assurer la collecte du courant électrique au niveau de la cathode.

Les réseaux de connexions anodiques et cathodiques sont réalisés, selon cet exemple, sur une des faces du support, par des techniques de photolithographie avec des résines photosensibles et des films secs photosensibles et le réseau de distribution des réactifs par gravure des canaux. On obtient à l'issue de ces étapes un module de base.

L'assemblage de deux modules de base est réalisé par l'intermédiaire de couches de NAFION®, collées après traitement thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse. On obtient de cette manière un niveau de cavités.

L'assemblage de plusieurs niveaux de cavité est assuré par une couche en silice et finalisé par une étape de collage moléculaire.

Notons que le positionnement précis des modules ou des niveaux de cavités destinés à être assemblés est effectué à l'aide d'une machine de positionnement double face.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

29

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, ladite pile comportant un ensemble de cellules élémentaires connectées électriquement entre elles, chaque cellule élémentaire comprenant au moins trois couches, c'est-à-dire une couche de membrane placée entre une première couche d'électrode et une seconde couche d'électrode, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :
- 10 - une étape de réalisation d'une pluralité de trous (1,10) sur au moins deux supports (9), chaque trou débouchant, de part et d'autre de deux faces opposées (9a, 9b) de chaque support, par une première section d'orifice (1a) et une seconde
  - 15 section d'orifice (1b) et chaque trou présentant une surface latérale (1c);
  - une étape de réalisation de cellules élémentaires sur la surface latérale (1c) de chacun desdits trous;
  - 20 - une étape de réalisation, sur l'une au moins desdites faces opposées de chaque support, d'un réseau de connexions électriques (11,12), et d'un réseau de distribution de réactifs, lesdits réseaux reliant les cellules élémentaires entre elles,
  - 25 l'ensemble formé d'un support, des cellules élémentaires et desdits réseaux constituant un module de base (9');
  - une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base (9'), de sorte que les cellules élémentaires
  - 30 de chaque module de base soient placées en regard

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

30

avec les cellules élémentaires du (des) module(s)  
de base adjacent(s),  
ledit procédé étant caractérisé en ce que, lors de  
l'étape de réalisation de la pluralité de trous,  
5 chaque trou est réalisé de telle sorte qu'au moins  
l'une desdites première ou seconde section d'orifice  
(1a, 1b) de chaque trou présente une surface  
inférieure à la surface d'au moins une section dudit  
trou prise dans un plan parallèle auxdites faces  
10 opposées et en ce que, pour chaque trou, la première  
ou seconde section d'orifice présente une surface  
inférieure à la surface de l'autre section d'orifice.

2. Procédé de fabrication d'une pile à  
15 combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce  
que les trous sont sensiblement tronconiques.

3. Procédé de fabrication d'une pile à  
combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce  
20 que les trous ont sensiblement une forme de pyramide  
tronquée.

4. Procédé de fabrication d'une pile à  
combustible, selon l'une quelconque des revendications  
25 1 à 3, caractérisé en ce que chaque trou pratiqué dans  
chaque support présente une première section d'orifice  
et une seconde section d'orifice de surfaces  
inférieures à la surface latérale dudit trou.

5. Procédé de fabrication d'une pile à  
30 combustible, selon l'une quelconque des revendications



WO 03/043117

PCT/FR02/03924

31

1 à 4, caractérisé en ce que les trous, réalisés dans chaque support, sont effectués par gravure.

5 6. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon la revendication 1 à 4, caractérisé en ce que les trous, réalisés dans chaque support, sont effectués par ablation laser.

10 7. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est constitué d'un matériau choisi dans un groupe constitué par le silicium, tel que le silicium poreux, le graphite, les céramiques, les polymères.

15

20 8. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réalisation des cellules élémentaires s'effectue par dépôt successif, sur la surface latérale de chacun desdits trous, d'au moins trois couches, pour constituer la première couche d'électrode, la couche de membrane, la seconde couche d'électrode.

25

9. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 8, caractérisé en ce que la réalisation des cellules élémentaire comprend en outre le dépôt de collecteurs de courant au niveau de chaque couche d'électrode.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

32

10. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'assemblage de deux modules de base, lorsque cet assemblage met en regard  
5 deux faces dénuées des réseaux définis dans la revendication 1, comprend successivement les étapes suivantes :

- une étape de mise en place, sur au moins l'une desdites faces dénuées de réseaux, d'une couche de  
10 liaison (13); et
- une étape de solidarisation des modules de base, au niveau desdites faces.

11. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1  
15 à 9, caractérisé en ce que l'assemblage d'au moins deux modules de bases, mettant en regard des faces, dont au moins l'une est pourvue d'un réseau de connexions électriques et/ou de distribution des réactifs,  
20 comprend successivement les étapes suivantes :

- une étape de masquage de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux par une couche étanche et isolante;
- une étape de planarisation de la ou les faces  
25 pourvues du ou desdits réseaux;
- une étape de mise en place d'une couche de liaison sur l'une au moins des faces à assembler;
- une étape de solidarisation desdites faces à assembler desdits modules de base.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

33

12. Procédé de fabrication selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la couche de liaison (13) est une couche de constitution identique à la couche de membrane ou une couche en un matériau choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium.

13. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la couche de liaison correspond à un adhésif choisi parmi les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques.

14. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par serrage.

15. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par adhésion moléculaire.

16. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par collage.

17. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape de masquage, l'étape de planarisation,

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

34

l'étape de mise en place de la couche de liaison sont effectuées simultanément par mise en place d'une couche unique.

5 18. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche unique est de constitution identique à la couche de membrane.

10 19. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche unique est en un matériau choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.

15 20. Pile à combustible susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

WO 03/043117

1 / 3

**PCT/FR02/03924**

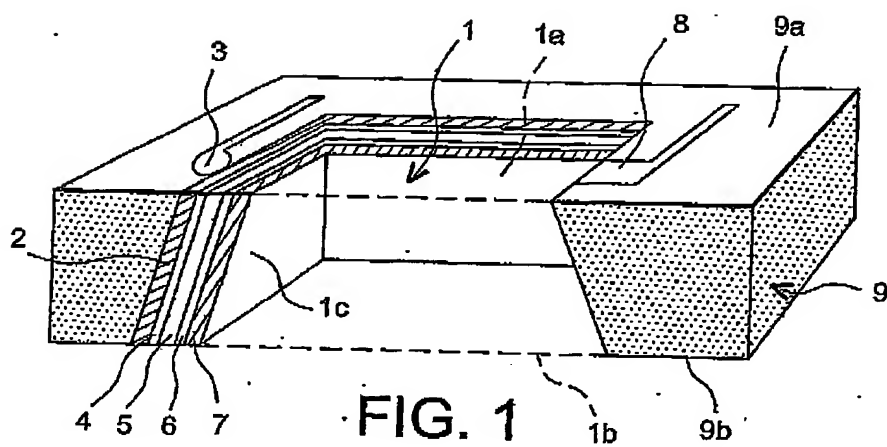
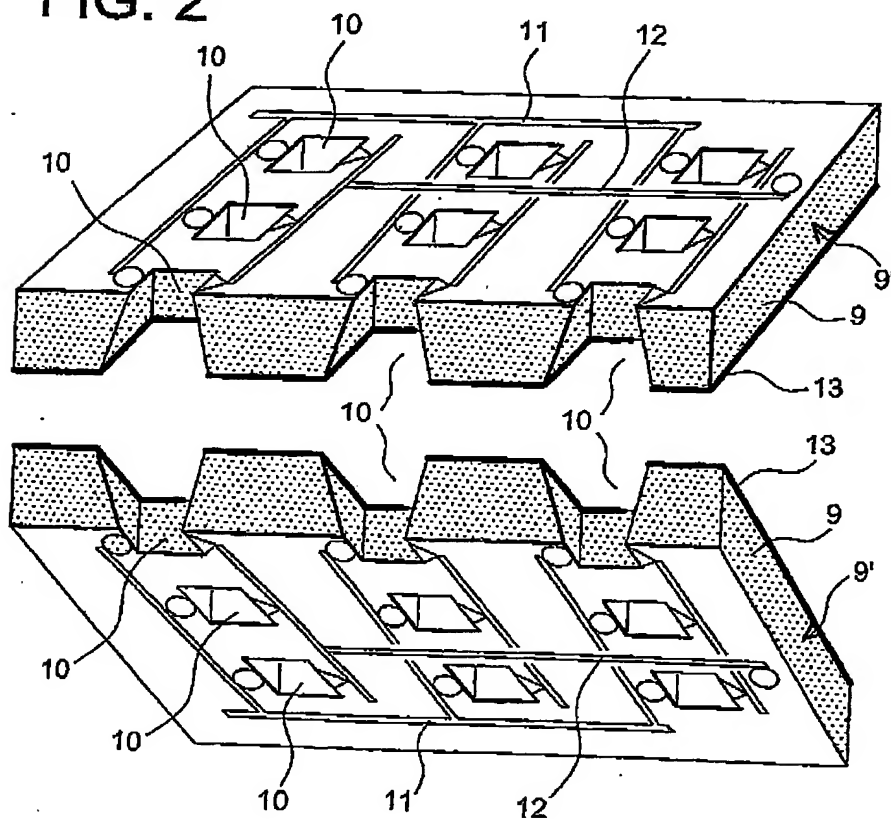


FIG. 2



WO 03/043117

PCT/FR02/03924

2 / 3

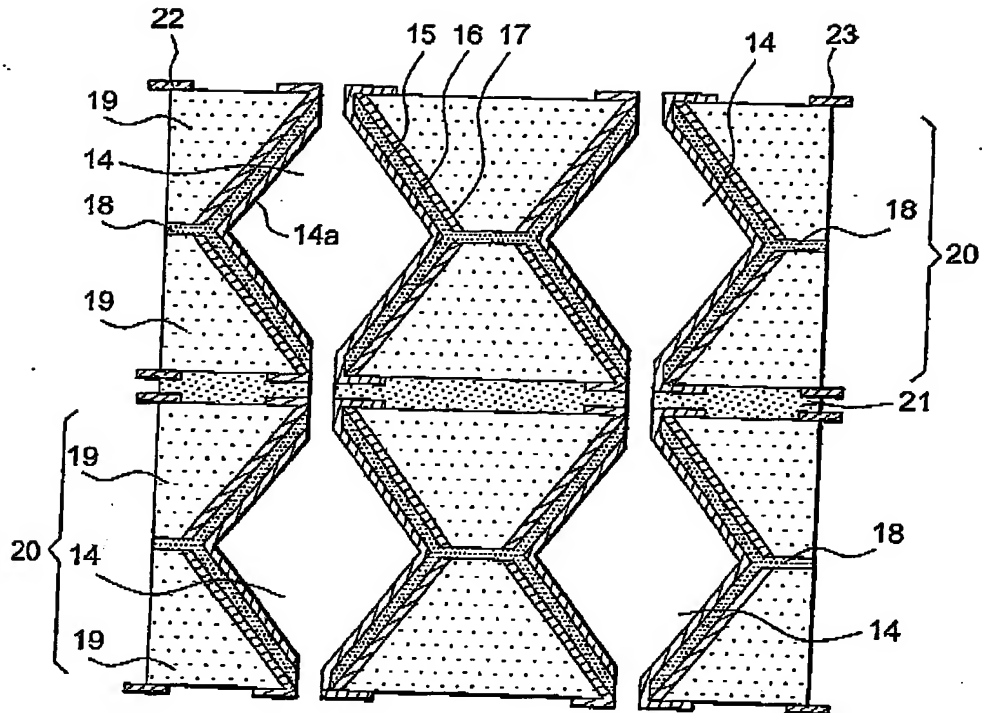
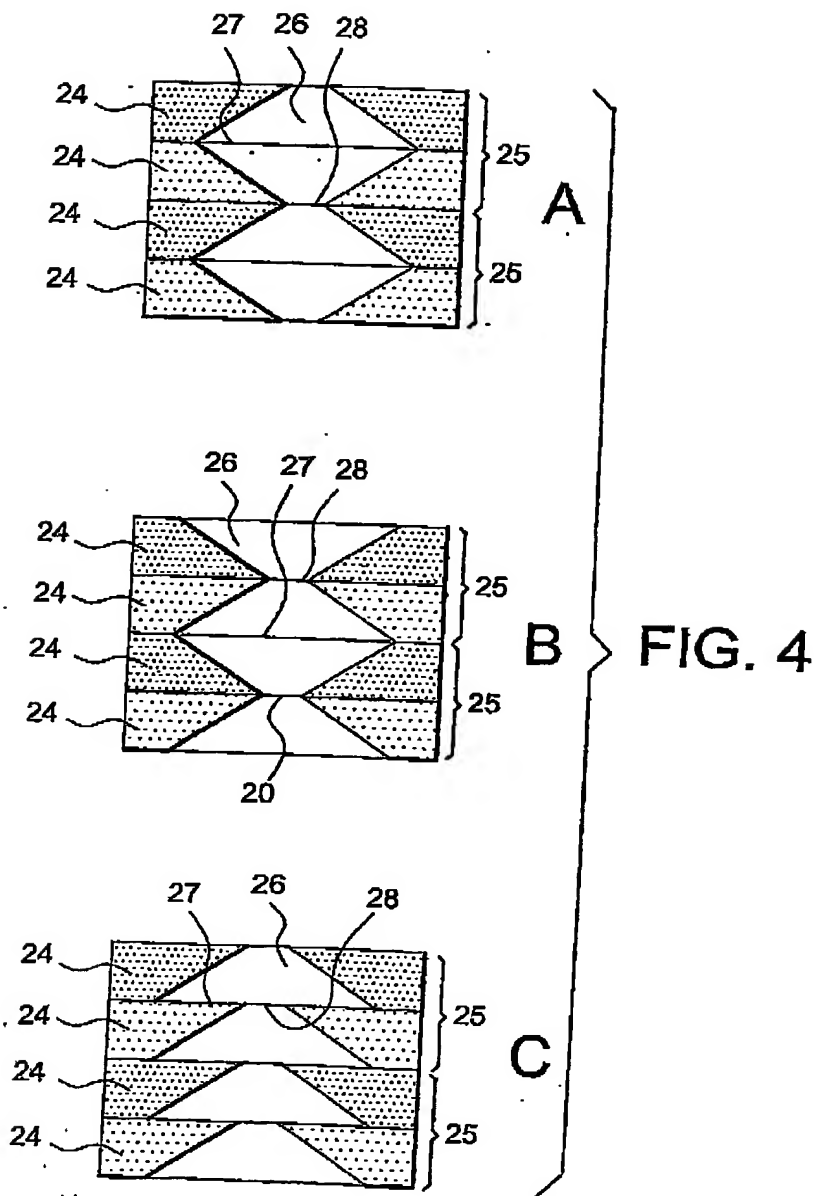


FIG. 3

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

3/3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**